

## MICROPARTICLE-DISPERSED COATING FLUID

**Patent number:** JP11269432  
**Publication date:** 1999-10-05  
**Inventor:** OGAKI KATSUHIKO; KURAMASU HARUKI;  
HIRUGAWA MASAHIRO  
**Applicant:** CENTRAL GLASS CO LTD  
**Classification:**  
**- international:** *B01F11/02; B01J13/00; C03C17/32; C09D7/12;  
C09D183/16; C09D201/00; B01F11/00; B01J13/00;  
C03C17/28; C09D7/12; C09D183/16; C09D201/00;*  
(IPC1-7): C09D201/00; B01F11/02; B01J13/00;  
C03C17/32; C09D7/12; C09D183/16  
**- european:**  
**Application number:** JP19980073774 19980323  
**Priority number(s):** JP19980073774 19980323

**Report a data error here**

### Abstract of JP11269432

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a coating fluid for forming a film on a substrate, which has improved dispersion stability and can form a color-unevenness-free, low-haze, uniform, high-quality, and light-transmitting coating film by dispersing functional microparticles in a vehicle under agitation and applying ultrasonic waves to the dispersion. **SOLUTION:** The vehicle used is exemplified by a polysilazane resin, an acrylic resin, an epoxy resin, a polyurethane resin, a fluororesin, a phenolic resin, or an alkyd resin. When the vehicle used is a polysilazane, it is possible to form a dispersion having a solid content of 45-99 wt.%. The functional microparticles used are exemplified by inorganic pigments such as ones of an oxide, compound oxide, or like type and organic pigments such as ones of an azo, fused polycyclic compound, phthalocyanine, or like type, or carbon black. The particle diameter of the microparticles in the dispersion is desirably 100  $\mu$ m or below. It is suitable that the dispersion is free from an antissettling agent.

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-269432

(43)公開日 平成11年(1999)10月5日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I	
C 0 9 D 201/00		C 0 9 D 201/00	
B 0 1 F 11/02		B 0 1 F 11/02	
B 0 1 J 13/00		B 0 1 J 13/00	B
C 0 3 C 17/32		C 0 3 C 17/32	B
C 0 9 D 7/12		C 0 9 D 7/12	Z
審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 4 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願平10-73774

(22)出願日 平成10年(1998)3月23日

(71)出願人 000002200

セントラル硝子株式会社

山口県宇部市大字沖宇部5253番地

(72)発明者 大柿 克彦

三重県松阪市大口町1510 セントラル硝子  
株式会社硝子研究所内

(72)発明者 倉増 春喜

三重県松阪市大口町1510 セントラル硝子  
株式会社硝子研究所内

(72)発明者 査河 雅浩

三重県松阪市大口町1510 セントラル硝子  
株式会社硝子研究所内

(74)代理人 弁理士 西 義之

(54)【発明の名称】 微粒子分散塗布液

(57)【要約】

【課題】ビヒクル中に添加した機能性微粒子が、長時間凝集することなく安定した微粒子分散塗布液を提供する。

【解決手段】ビヒクル中に機能性微粒子を混合分散後の分散液に超音波を印加されて微粒子の凝集を抑制し、安定化された微粒子分散塗布液。

FP04-0388-00WO-HP
05.5.31
SEARCH REPORT

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】ビヒクル中に機能性微粒子を混合分散させた分散液を透光性基材上に塗布成膜し、透光性膜付き基材を製造する分散液において、該分散液は、ビヒクル中に微粒子を混合分散後の分散液に超音波を印加されて微粒子の凝集を抑制し、安定化されたものであることを特徴とする微粒子分散塗布液。

【請求項2】ポリシラザン樹脂と有機顔料を溶液中に分散させた分散液において、分散液中のポリシラザン樹脂の含有量は固形分で45～99重量%であることを特徴とする請求項1記載の微粒子分散塗布液。 10

【請求項3】分散液中の微粒子の粒径は100nm以下であることを特徴とする請求項1乃至2記載の微粒子分散塗布液。

【請求項4】分散液は沈降防止剤を含有しないことを特徴とする請求項1乃至3記載の微粒子分散塗布液。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ビヒクル中に微粒子を均一に分散させる、基板表面成膜用の微粒子分散液 20 に関する。

## 【0002】

【従来技術とその解決する課題】従来、塗料、印刷インキ、接着剤などの分野では、例えば、樹脂液に顔料を分散させた液をガラス表面に塗布して種々の色調の着色ガラスを得るもの、或いはガラス粉末と導電性金属粉との混合体をセラミック基板表面に塗布して回路素子等を得るもの等、各種の機能性を付与するために種々の微粒子、すなわち機能性微粒子をビヒクル中に分散させることが、盛んに行われている。

【0003】しかし、ビヒクルと微粒子との比重差等から、微粒子は常に沈降しようとする状態にあり、貯蔵中に微粒子が凝集して、容器の底部に沈殿を生じて分散液が不均一となり、安定化せず、塗膜の色ムラ、光沢の差異、塗膜の強度物性に影響を与え、品質上問題となることがある。

【0004】これらの微粒子の沈降を防止するための一つの方法として、沈降防止剤を分散液中に添加する方法が広く採用されており、例えば非極性溶媒中に膨潤・微細に分散させたペースト状で一般に用いられる酸化ポリエチレン系、微粒子等とともに緩いフローキュレーション構造を形成したり、あるいは両性的性質を持ち微粒子に吸着して吸着層を厚くすることにより分散安定性を向上する等の界面活性剤系等がある。

【0005】しかしながら、例えばポリシラザン溶液等のビヒクルにおいては、汎用のアルコール系あるいは水系が主溶剤である沈降防止剤を用いるとポリシラザンと沈降防止剤が反応してゲル化し、使用することが出来ないなどの問題があった。また、機能性微粒子が有機顔料の場合には、塗布液の非水溶媒中で結晶が成長したり、 50

粒子が凝集したりして、着色力が低下したりするため、沈降防止剤を使用したとしても、分散後約10分程度以内に塗布しなければ微粒子が凝集をし始め、安定化せず、結果色ムラ、ヘーズ値（曇度値）等が増加し透明性を失う等の欠点を有していた。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、ビヒクル中に機能性微粒子を混合分散させた後の分散液に、超音波を印加することにより、液の安定性が増大し、超音波印加後、少なくとも10数時間後にこの分散液を成膜・焼成しても色ムラの無い、ヘーズ値の小さい、均一で高品質の透光性塗膜を形成することができる基板成膜用の微粒子分散液を提供するものである。

【0007】すなわち本発明は、ビヒクル中に機能性微粒子を混合分散させた分散液を透光性基材上に塗布成膜し、透光性膜付き基材を製造する分散液において、混合分散後の分散液に超音波を印加した後または印加しながら透光性基材表面に成膜する微粒子分散塗布液に関する。

【0008】また、ポリシラザン樹脂と有機顔料を溶液中に分散させた分散液において、該分散液中のポリシラザン樹脂の含有量は固形分で45～99重量%であることが好ましく、さらに混合分散後の分散液中の微粒子の粒径は100nm以下であることが好ましい。さらに、分散液は沈降防止剤を含有しないことが適当である。

## 【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明の詳細を説明する。分散液は、ビヒクル中に機能性微粒子を分散させたものより構成される。ビヒクルとしては、主なものとして有機系としてポリシラザン樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポロウレタン樹脂、弗素樹脂、フェノール樹脂、アルキド樹脂、等を用いることが出来る。なお、ポリシラザン樹脂の場合分散液中の固形分としてのポリシラザン樹脂を45～99重量%含有させることができ、45重量%以下であると成膜された膜の強度が弱くなり好ましくない。

【0010】機能性微粒子としては、顔料としては無機系顔料として、例えば酸化物系（酸化チタン、酸化鉄、ベンガラ）、複合酸化物系等が、また有機系顔料としてはアゾ系、縮合多環系顔料（キナクリドン系、イソインドリノ系、イソインドリン系、スレン系、ペリレン系、チオインジゴ系、ジオキサジン系、キノフタロン系、ジケトピロロピロール系）、フタロシアニン系等、その他カーボンブラック等を使用することが出来る。

【0011】ビヒクルと微粒子の混合溶液を混合分散する方法としては、水平に設置された円筒状の容器とその中に適量のボールまたはペブル分散媒体とから構成されたボールミル法或いはペブルミル法、強力な攪拌が生じている砂粒の詰まった円筒容器中にて混合分散させるサンドグラインダー法、ロールとロール間で混合分散させ

るロールミル法、その他高速インペラー法、高速度ストーンミル法等を使用することが出来る。なお、そのうちのボールミル法は、ビヒクルと微粒子と予混合を必要とせず、蒸発による溶剤の消失・外部からの汚染等がないので、特に好ましい方法であり、微粒子が十分に解離するまで混合粉碎し、基材がガラスなどの透光性であり且つ透光性被膜を成膜する場合には、混合分散後の解離下微粒子の大きさを100nm以下にすると、成膜された膜はヘイズ値(濁度)も2%以下と小さく、透光性が大きくなり、より好ましい。

【0012】本発明に用いられる基材は、透光性を有するガラス、セラミックス、樹脂等に用いることが可能であり、その形状は板状が好ましいがこれに限定されるものではない。例えば、ガラス基板としては、建築用窓ガラスや自動車用窓ガラス等に通常使用されているフロートガラス(無色または着色)、ならびにその種類あるいは色調、他の機能性膜との組み合わせ、形状等に特に限定されるものではなく、さらに曲げ板ガラスとしてはもちろん各種強化ガラスや強度アップガラスであり、平板や単板で使用できるとともに、複層ガラスあるいは合せガラスとしても使用できる。また、樹脂製の基材としては、アクリル樹脂、塩ビ樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリプロピレン樹脂等特に限定されるものではない。

【0013】分散液に印加される超音波は、10~50KHzの範囲で、通常5時間以内印加することが好ましく、特に5分間~60分間、さらに好ましくは10分間~30分間印加するのが良い。なお、基板表面に成膜する際に超音波を印加していても差し支えない。成膜された膜は、通常室温~400℃(有機顔料の場合、300℃以下)の範囲で焼成し、該膜を硬化させる。

【0014】

【作用】本発明は、ビヒクルと機能性微粒子をボールミル等で混合分散して微粒子を十分に解離後、超音波を印加することにより液の安定性を増大させ、超音波印加後少なくとも10数時間放置後にこの分散液を塗布しても得られる透光性塗膜付き基材は、色ムラのない、ヘイズ値の小さな、微粒子の凝集によるムラの発生がない、均一且つ高品質の透光性膜付き基材が得られる。超音波を印加することにより微粒子が凝集しなくなる理由についてははっきりしないが、超音波を印加することによりゼータ電位が上昇し、微粒子の凝集を抑制し安定化するものと考えられる。

【0015】実施例1

ビヒクルとしての珪素-窒素結合を有する化合物であるポリシラザン樹脂の溶液(東燃(株)製、ポリシラザン樹脂の固形分20wt%:キシレン溶媒80wt%)100gと有機顔料であるキナクリドン(大日精化工業(株)製、c.i.ピグメントレッド122)0.2gをボールミルに投入し、12時間混合分散する。次いで該分

散液をディッピング槽(サイズ:300×300×40mm)に移し替えたのち、超音波(神明台工業(株)製、26KHz-出力600W)を30分間印加させる。分散液をディッピング槽中に2時間放置後、片面にマスキングを施したガラス基板(サイズ:250×300×3.5mm)をこの槽に浸漬させたのち、5mm/sの引き上げ速度で該基板を垂直に該槽より引き上げたのち、200℃に保持された乾燥炉で30分間乾燥することにより、被膜を硬化させた。

10 【0016】得られた機能性膜は、膜厚1.5μmの桃色の着色膜であり、この膜のヘイズ値は0.5%、可視光線透過率77%と非常に透明性のよい着色膜付きガラスが得られた。このガラスは建築用装飾ガラス或いは車両用のフロントドアの窓ガラス等として使用可能である。

【0017】なお、得られた機能性被膜付きガラス基板の膜厚、ヘイズ値、可視光透過率の測定は、次の装置を用いて行った。

(膜厚測定)

20 測定機器:日本真空技術(株)製、型式Dektak3030

サンプルサイズ:100×50×3.5mm(測定サイズに切断)

(ヘイズ値測定)

測定機器:日本電色工業(株)製、型式NDH20D

サンプルサイズ:100×50×3.5mm

(可視光透過率)

測定機器:日立(株)製、型式U-4000

サンプルサイズ:100×50×3.5mm

30 実施例2

実施例1と同様のビヒクル及び顔料を用い、実施例1と同一の条件で混合分散する。次いで実施例1と同様な方法で分散液に同じ超音波を15分間印加させる。分散液をディッピング槽中に10時間放置後、実施例1と同一のガラス基板をこの槽に浸漬させたのち、5mm/sの引き上げ速度で該基板を垂直に該槽より引き上げたのち、200℃に保持された乾燥炉で60分間乾燥する。

40 【0018】得られた機能性膜は、実施例1と同様に、膜厚1.5μmの桃色の着色膜であり、この膜のヘイズ値は0.5%、可視光線透過率77%と非常に透明性のよい着色膜付きガラスが得られた。このガラスは建築用装飾ガラス或いは車両用のフロントドアの窓ガラス等として使用可能である。

【0019】実施例3

ビヒクルとしてのポリシラザン樹脂の溶液(東燃(株)製、ポリシラザン樹脂の固形分20wt%:キシレン溶媒80wt%)100gと無機顔料である複合酸化物(大日精化工業製、9550(黒色顔料)6.3gをボールミルに投入し、12時間混合分散する。次いで該分散液をディッピング槽(サイズ:300×300×40mm

m)に移し替えたのち、超音波（神明台工業（株）製、26KHz－出力600W）を30分間印加させる。分散液をディッピング槽中に1時間放置後、片面にマスキングを施したガラス基板（サイズ：250×300×3.5mm）をこの槽に浸漬させたのち、6mm/sの引き上げ速度で該基板を垂直に該槽より引き上げたのち、250℃に保持された乾燥炉で30分間乾燥することにより、被膜を硬化させた。

【0020】得られた機能性膜は、膜厚2.0μmのグレーの着色膜であり、この膜のヘーズ値は0.6%、可視光線透過率30%と非常に透明性のよい着色膜付きガラスが得られた。このガラスは建築用装飾ガラス或いは車両用のリアドアの窓ガラス等として使用可能である。

#### 【0021】実施例4

ビヒクルとしてのポリシラザン樹脂溶液（東燃（株）製、ポリシラザン樹脂の固形分10wt%：キシレン溶媒80wt%）100gと無機顔料である複合酸化物（大日精化工業（株）製、9410（青色顔料）10gをボールミルに投入し、24時間混合分散する。次いで該分散液をディッピング槽（サイズ：300×300×40mm）に移し替えたのち、超音波（神明台工業（株）製、26KHz－出力600W）を30分間印加させる。分散液をディッピング槽中に1時間放置後、片面にマスキングを施したガラス基板（サイズ：250×300×3.5mm）をこの槽に浸漬させたのち、8mm/sの引き上げ速度で該基板を垂直に該槽より引き上げたの

ち、250℃に保持された乾燥炉で30分間乾燥することにより、被膜を硬化させた。

【0022】得られた機能性膜は、膜厚1.5μmの青色の着色膜であり、この膜のヘーズ値は0.4%、可視光線透過率46%と非常に透明性のよい着色膜付きガラスが得られた。このガラスは建築用装飾ガラス或いは車両用のリアドアの窓ガラス等として使用可能である。

#### 【0023】比較例1

実施例1と同様のビヒクル及び顔料を用い、実施例1と同一の条件で混合分散する。その後、超音波を印加することなく、混合分散後30分後に、実施例1と同一の条件でガラス基板表面に成膜し、乾燥する。

【0024】得られた膜は、可視光線透過率は77%であったが、ヘーズ値が3.5と非常に高く、ガラスに濁り感が生じており、建築用、車のフロントドアの窓ガラスとしては使用不可能であった。

#### 【0025】

【発明の効果】本発明の方法によれば、ビヒクル中に添加した機能性微粒子を混合分散後、少なくとも10数時間以上放置しても該微粒子が凝集することがなく、安定化し、均一且つヘイズの小さな透光性の高品質の被膜が得られる。さらに、沈降防止剤が使用出来ないような液においても適用出来、また、沈降防止剤を用いた液であっても微粒子が沈降する傾向が極めて小さいので、作業効率が図れる等、簡単な方法で高品質の透明塗膜が得られる効果を有する。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

C09D 183/16

識別記号

F I

C09D 183/16